

# BEDROCK DRILLING METHOD AND ITS DEVICE

Publication number: JP4044594

Publication date: 1992-02-14

Inventor: HOSHINO KENZO; HAGIMORI KENJI; TATEZAWA HISAO

Applicant: HOSHINO KENZO

Classification:

- international: **E21C37/12; E21C37/14; E21C37/00; (IPC1-7):**  
E21C37/12; E21C37/14

- European:

Application number: JP19900151748 19900612

Priority number(s): JP19900151748 19900612

Report a data error here

## Abstract of JP4044594

PURPOSE:To enable a bedrock to be drilled smoothly and certainly by pressing slurry including solid grains in slits formed on a drilled hole via a pucker, with abrasive water jet, and by widening slit surface to be broken. CONSTITUTION:Into a drilled hole 4, an abrasive jet lance 11 is put, and abrasive jet with an abrasive pipe 7, a high pressure water pipe 6, and an abrasive nozzle 9 is jetted in the estimated drilled surface direction, and is moved along the drilled hole 4, and rugged slits A', B', C', D' are formed. After that, on the respective drilled holes 4, packers 12 are fitted, and at the same time, slurry 14 including solid grains is pressed in the drilled holes 4 and the slits A', B', C', D' with a liquid pump 16 via, a passage 15, and with the solid grains of the slurry 14, the crack of a bedrock 2 is blocked, and slit surfaces only are widened, and slits E", F" are broken, and a drilled surface set continuously on the slit of the adjacent drilled hole 4 is formed. As a result, drilling can be certainly executed.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-44594

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)7月22日

B 41 M 5/26

6956-2H

B 41 M 5/18

1 0 1 E

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録シート

⑯ 特 願 昭59-171520

⑰ 公 開 昭61-49890

⑱ 出 願 昭59(1984)8月20日

⑲ 昭61(1986)3月11日

⑳ 発 明 者 箕 輪 輯 二 埼玉県浦和市根岸5-20-4-2-1007

㉑ 発 明 者 細 井 啓 臣 埼玉県浦和市文蔵1-10-20

㉒ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

㉔ 審 査 官 深 津 弘

㉕ 参 考 文 献 特開 昭59-9090 (JP, A) 特開 昭57-144793 (JP, A)

特開 昭48-31958 (JP, A) 特開 昭54-128347 (JP, A)

特開 昭57-142390 (JP, A)

1

2

## ㉖ 特許請求の範囲

1 支持体層(A)、発色剤、顕色剤及びバインダーを基本成分とする感熱発色層(B)、並びに二軸延伸ポリビニルアルコール系フィルム、トリアセチルセルローズフィルム及びセロファンから成る群から選られ、かつ少なくとも感熱発色層と接する面が親水性であるフィルム層(C)から成る積層体を構成要素とする感熱記録シート。

## 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

本発明は感熱記録シートに関する。更に詳しくは、使用環境に対して高度な安定性を有し、サーマルヘッド等を通じて供給される熱信号に対応した画像を形成しうる記録用シートに関する。

## 「従来の技術」

発色剤、顕色剤、ならびにバインダーを基本成分とする感熱発色組成物を紙等の支持体上に塗布乾燥し、感熱発色層の上部からサーマルヘッド等を用いて熱エネルギーを印加して発色剤を発色させ、文字、画像を記録する方法は広く知られている。しかし、上記の感熱発色組成物を塗布した紙(以下本文では「感熱紙」と称する)は水、酸、可塑剤、溶剤、湿潤摩擦等に対する耐性が不十分で、また表面が汚れやすいために、たとえば券札

類、キヤツシユカード、バーコード記録紙、ラベル、計測機器データ記録紙、屋外表示用途等には使用できない。これ等の欠点を改良するために、感熱紙の表面に高分子保護層を設ける方法が提案されている。たとえば、感熱発色層上に水性エマルジョン樹脂を塗布する方法、もしくは感熱発色層上に水溶性高分子と耐水化剤から成る混合溶液を塗布する方法が知られている。しかし、この場合も、上記の欠点を或る程度は改善できるものの、まだ十分ではなく、逆に、サーマルヘッドへのカスの付着、ステイツキング等の別の問題が発生する。そのため、高分子保護層に更にステイツキング防止剤等を含ませたり、あるいは、感熱発色層の成分として特別に耐性の高いものを選ぶ等の方法が提案されている。このようにすると、感熱記録シートの製造工程がますます複雑となり、薬剤費も嵩み、簡便で安価な記録方法である感熱記録シートの有利性が損なわれ、実用性が乏しくなる。また、たとえば感熱発色層上にポリエチレンテレフタレートのようなプラスチックフィルムを積層する方法も知られている(特開昭54-128347号)。しかし、ここで提案されているようなプラスチックフィルムは、たとえばポリエチレンテレフタレートフィルムのように比較的融点の

高いものであつても、サーマルヘッドを用いる普通の感熱印字の場合には熱軟化によつて膨れやステイツキングが生ずるので好ましくない。又ポリイミド樹脂等の高価で透明度の悪いフィルムの使用が提案されているがこれも実用的でない。

#### 「発明が解決しようとする問題点」

従来の感熱発色シートは各種の環境条件にたいして十分な耐性を持つていないので、そのような欠点を改善し、安価な製法によつて、水、可塑剤、溶剤、湿潤摩擦並びにカス付着性に高度な耐性を有する、印字鮮明度の高い感熱記録シートの提供が望まれている。

#### 「問題点を解決するための手段」

本発明は、支持体層(A)、発色剤、顕色剤及びバインダーを基本成分とする感熱発色層(B)並びに二軸延伸ポリビニルアルコール系フィルムトリアセチルセルローズフィルム、及びセロファンから成る群から選ばれ、かつ少なくとも感熱発色層と接する面が親水性であるフィルム層(C)から成る積層体を構成要素とする感熱記録シートを提供する。

本発明に用いる支持体層(A)は、紙、合成紙、布、不織布、合成樹脂シート又は金属板、もしくはそれらの複合体でありうる。しかし一般には、少なくとも感熱発色層と接する面は紙であるか、もしくは感熱発色層を接着し得る合成樹脂から成っていることが望ましい。たとえば苛性アルカリ水溶液で表面処理したトリアセチルセルローズシート、コロナ放電処理したポリスチレンシートもしくは粘着剤を塗布したポリエステルシートを用いることができる。

本発明に用いる感熱発色層(B)の基本成分は、発色剤、顕色剤およびバインダーである。これ等は、発色型感熱紙に一般に用いられているものが使用できる。

発色剤の例としては、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(6-フルオロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ピペリジノフルオラン、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、ベンゾイルロイコメチレンブルー等が挙げられ、これらは単独でまたは混合して使用できる。

顕色剤の例としては、ビスフェノールA、p-オクチルフェノール、4, 4'-スルホニルジフェ

ノール、ビス-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホン、ノボラック型フェノール樹脂、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、3, 5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸をあげること

5 ができる。

バインダーとしては、普通水溶性もしくは水分散性の高分子化合物が用いられる。その例としてはメトキシセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、澱粉、ゼラチン、カゼイン、水溶性スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアセテートエマルジョン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル重合体または共重合体エマルジョンをあげることができる。

15 本発明に用いる感熱発色層(B)は、上記の基本成分の他にたとえば増感剤、ビルダー、安定剤、接着改良剤等を含んでいてもよい。これ等は当業界で普通に用いられている。

しかし、本発明の感熱記録シートにおいて、感熱発色層は、一般の感熱紙にしばしば要求されるような耐水性や耐可塑性、サーマルヘッドへのカス付着防止性、ステイツキング防止性等の改善のための特別な考慮を必要としないので、発色剤、顕色剤、水性バインダー、並びにその他の補助成分の選定は、主として発色感度、発色濃度、発色前後の色調、層間剝離強度、および価格の観点から行えばよいので比較的容易である。

感熱発色層(B)は普通、上記の成分を含む水性の感熱発色スラリーのかたちで提供される。

30 本発明に用いるフィルム層(C)は少なくとも感熱発色層(B)と接する面が親水性でなければならない。二軸延伸ポリビニルアルコール系フィルムはそれ自体が親水性であるからそのまま使用できる。ポリビニルアルコール系フィルムとしては、ポリビニルアルコール、それを熱処理したもの、それをホウ酸処理したもの、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールのようにポリビニルアルコールを架橋処理したものなどが挙げられる。トリアセチルセルローズフィルムは苛性アルカリ水溶液で処理することによつて容易に親水性になる。その他たとえばコロナ放電処理によつても親水性にすることができる。セロファンは両面防湿セロファンでない限り少なくとも片面は親水性である。

これ等のフィルムは感熱発色層(B)を水性液、油性液又は湿潤摩擦等から安全に保護するばかりでなく、サーマルヘッドとのマッチング性も良好で、適当に調整されたサーマルヘッドを使用すればカスの発生やステイツキングを生ぜずに円滑な画像記録ができる。また、これ等のフィルムは透明度が極めて高く、かつ感熱発色層(B)とは親水性の面で密着しているために印字の鮮明度並びに発色感度も良好である。

本発明に用いるフィルム層(C)の厚みはできるだけ薄い方がよいが普通は0.003mmないし0.03mmが好ましい。

本発明の感熱記録シートを製造するのには幾つかの方法がある。

最も簡単で有効な方法は、支持体層(A)とフィルム層(C)の親水性面との間に、上記の感熱発色スラリーを供給しながら、2本の加圧ローラーで圧着し乾燥させる。この場合、感熱発色スラリーはバインダー成分を含んでいるから、乾燥すれば感熱発色層(B)に転化するとともに、支持体層(A)とフィルム層(C)との接着層としても作用し、本発明の構成を有する感熱記録シートが容易に得られる。感熱発色スラリーの粘度、加圧ローラーの間隔及び圧力を調節することによつて、適当な厚みの感熱発色層を得ることができる。この方法を用いる場合は、少なくとも製造の過程では、支持体層(A)とフィルム層(C)の少なくとも一方が水蒸気透過性でなければならない。支持体層(A)が紙のように水蒸気透過性であることが好ましい。しかし、二軸延伸ポリビニルアルコール系フィルム、トリアセチルセルローズフィルム及び防湿処理していないセロファンは水蒸気透過性であるから、これ等をフィルム層とする場合には支持体層が水蒸気透過性である必要はない。ただしこれは、支持体層(A)とフィルム層(C)との間にある感熱発色スラリー中の水分を蒸発させるための要求であるから、乾燥後にラミネートや防水剤処理等の方法によつて水蒸気不透過性にするとはさしつかえないばかりでなく、むしろ使用上好ましい。

本発明の感熱記録シートを製する別の方法は、支持体層(A)かフィルム層(C)の何れか一方の表面に感熱発色スラリーを塗布し、乾燥して感熱発色層を形成しておき、他方の層を水、接着剤、または粘着剤を用いて貼り合わせてもよい。

本発明の感熱記録シートは、以上に述べた積層体を構成要素とするが、その片面または両面に他の層、たとえばオーバーコート層、ラミネート層、潤滑層、紫外線吸収層、印刷層、磁気記録層、感光層、粘着層等が設けられていてもよいことは言うまでもない。

本発明の感熱記録シートを、券札等の大きさに切断して使用する場合には、その断面を公知の方法で封止することによつて更に安定した耐性を与えることができる。

#### 「発明の効果」

感熱記録シートにおいて、熱信号を加えた時、対応する鮮明で光沢のある美麗な画像が得られ、かつ水、可塑剤、溶剤、湿潤摩擦、カス付着性に高度な耐性を示すものが得られる。

本発明の感熱記録シートは、感熱プリンター用記録紙、医療診断用記録紙、機械計測用記録紙、計算機用記録紙、船舶用通信記録紙、感熱記録ラベル、キャッシュカード、値札、バーコード表示シート、券札類、温度指示シートに用いられ、その他耐水性、耐酸性、耐溶剤性、耐油性、耐可塑剤性、耐湿潤摩擦性、鮮明光沢画像が要求される分野でも広く用いることができる。

#### 「実施例」

##### <感熱発色スラリー (F-1) の調製>

下記組成物より成る混合物を、各々サンドグラインダーで、平均粒径1~3 $\mu$ mに粉碎分散し、(A)、(B)及び(C)液を得た。

(A)液：2-( $\alpha$ -フルオロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン	25部
25%ポリビニルアルコール水溶液	20部
水	55部
(B)液：ビスフェノールA	13部
25%ポリビニルアルコール水溶液	16部
水	71部
(C)液：p-アセトトルイジド	13部
炭酸カルシウム	21部
25%ポリビニルアルコール水溶液	16部
水	50部

(A)液、(B)液、及び(C)液、6:47:47の割合で混合して感熱発色スラリー (F-1) を得た。

#### 実施例 1

上質紙 (坪量132.5g/m<sup>2</sup>) と二軸延伸ビニロフィルム (日合フィルム製「BOVLON」

12 $\mu$ m厚)の間に上記感熱発色スラリー(F-1)を36g/mlの割合で均一に注入しながら2本ロールで圧着し、積層シートとした。30℃で乾燥して感熱記録シート①を得た。

#### 実施例 2

上質紙(坪量132.5g/ml)とセロファン(ニ村化学工業製PT#300)の間に上記感熱発色スラリー(F-1)を36g/mlの割合で均一に注入しながら2本ロールで圧着し、積層シートとした。30℃で乾燥して感熱記録シート②を得た。

#### <感熱発色スラリー(F-2)の調製>

下記組成物より成る混合物を、各々サンドグラインダーで、平均粒径1~3 $\mu$ mに粉砕分散し、(A)、(B)及び(C)液を得た。

(A)液: 2-アニリノー3-メチルー6-ジェチル

アミノフルオラン 25部

25%ポリビニルアルコール水溶液 20部

水 55部

(B)液: ビスフェノールA 13部

25%ポリビニルアルコール水溶液 16部

水 71部

(C)液: カルナバロウ 18部

炭酸カルシウム 21部

25%ポリビニルアルコール水溶液 16部

ソルビタンモノステアレート 4部

水 41部

(A)液、(B)液、及び(C)液を、6:47:47の割合で混合して感熱発色スラリー(F-2)を得た。

#### 実施例 3

トリアセチルローズシート(富士写真フィルム製「フジタック」190 $\mu$ m厚マット)の片面を45℃の1N苛性ソーダ水溶液で30秒間処理し、水洗して乾燥した。この処理面に感熱発色スラリー(F-2)を32g/mlの割合で塗布し、室温で乾燥して感熱発色層を形成した。

次に、別のトリアセチルセルローズフィルム(富士写真フィルム製「フジタック」18 $\mu$ m厚クリアー)の片面を45℃の1N苛性ソーダ水溶液で30秒間処理し、水洗して乾燥した。この処理面を水で均一に濡らし、上記の感熱発色層に圧着して乾燥した。得られた白色積層シートを58mm×89mmの長方形に切断して、スナツプ性の良好なカード型の感熱記録シート③を得た。

#### 比較例

上質紙(132.5g/ml)の上に感熱発色スラリー(F-1)を36g/mlの割合で均一に塗布し、乾燥した。

#### 5 比較例 2

比較例1の感熱記録紙の感熱発色層上に20%ポリビニルアルコール水溶液25部と30%メチロールメラミン樹脂水溶液3.2部との混合液を塗布して乾燥した。乾燥後の保護層の厚みは約5 $\mu$ mであった。

#### 比較例 3

実施例3と同様にして、ただし18 $\mu$ m厚の「フジタック」の代わりに、16 $\mu$ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製「ルミラー」)の片面にコロナ放電処理を施したものをを用い、処理面が感熱発色層に接するように圧着した。

#### <品質性能試験>

発色濃度: 試験片を140℃の熱板に5秒間押圧し、発色濃度をマクベス反射濃度計RD-914で測定した。

耐水性: 試験片を水道水に1時間浸漬したのち水中で軽く揺すって取りだし、損傷の程度を観察した。

耐可塑剤性: 上記の方法で発色させた試験片の両面からポリ塩化ビニルのラップフィルムを20g/cm<sup>2</sup>の加圧下に接触させ、室温に7日間放置して退色の程度を見た。

耐溶剤性: 試験片の発色面に消毒用エタノールを1滴落として10秒後にろ紙で押さえたときの退色の程度を観察した。

耐湿潤摩擦性: 試験片の発色面を、水道水に浸して掌中で絞ったティッシュペーパーで10回軽く擦って面の状態を観察した。

サーマルヘッドへのカス付着性: 各感熱記録シートを熱記録式バーコーダーで連続1000回まで印字しカス付着の程度を観察した。

印字の鮮明度: 各感熱記録シートを熱記録式バーコーダーで印字し、膜面の状況ならびに印字の鮮明度を肉眼で判定した。

試験結果を下の表に示す。表中、○は異常なし、△は或る程度の損傷、×印は著しい損傷、の状態を表す。

## 試験結果

試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
発色濃度	1.30	1.32	1.30	1.36	1.33	1.30
耐水性	○	○	○	×	△	○
耐可塑剤性	○	○	○	×	△	○
耐溶剤性	○	○	○	×	×	○
耐湿潤摩擦性	○	○	○	×	×	○
カス付着性	○	○	○	△	×	×
印字鮮明度	半光沢鮮明	光沢鮮明	光沢鮮明	無反射鮮明	半光沢鮮明	波打ち欠損有

以上のように、本発明の感熱記録シートは各種 10 の環境条件にたいして、優れた耐性を示した。